

ABSTRACT

Process for activating metallic and non-metallic surfaces for the purpose of currentless metal deposition, characterized in that a) the surface to be metallized is wetted with an organometallic compound from the series comprising butadiene palladium dichloride, diacetonitrile palladium dichloride, diacetonitrile platinum dichloride and dibenzonitrile palladium dichloride, which compound is stable towards air and moisture and is dispersed in an organic solvent, b) the organic solvent is removed and c) the organometallic compound adhering to the surface to be metallized is reduced.

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-43977

⑬ Int. Cl.³
C 23 C 3/02

識別記号
1 0 1

庁内整理番号
7011-4K

⑭ 公開 昭和57年(1982)3月12日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 無電流金属化のための表面活性化方法

⑯ 特 願 昭56-103474

⑰ 出 願 昭56(1981)7月3日

優先権主張 ⑱ 1980年7月4日 ⑲ 西ドイツ
(DE) ⑳ P3025307.7

㉑ 発 明 者 ヘニング・ギーゼック
ドイツ連邦共和国デイ5000ケル
ン80カーク・ミュールハイマー
・ストラーセ400

㉒ 発 明 者 ゲルハルト・ディーター・ウオル
ルフ
ドイツ連邦共和国デイ4047ドル

㉓ 発 明 者 ハロルド・エブネス

ドイツ連邦共和国デイ5090レー
フエルクーゼン1ベルタ・フオ
ン・ズットナー・ストラーセ61
㉔ 出 願 人 バイエル・アクチエンゲゼルシ
ヤフト・カール・ルドウイヒ・
シュミット

ドイツ連邦共和国レーフエルク
ーゼン (無番地)

㉕ 代 理 人 弁理士 内田明

明 細 書

1. 発明の名称 無電流金属化のための表面活性
化方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 金属化されるべき表面を、有機溶剤に分散された、周期律表第Ⅰ族および第Ⅶ族第2グループの元素の有機金属化合物で浸潤し、該有機溶剤を除去し、金属化されるべき表面に付着している該有機金属化合物を還元することを特徴とする無電流金属析出のための金属表面および非金属表面を活性化する方法。
- (2) 元素 Cu, Ag, Au, Co, Ni, Pd および Pt とオレフィン類、1,5-カルボニル化合物もしくはニトリル類との錯体を有機金属化合物として用いる特許請求の範囲(1)の方法。
- (3) 2価のペラジウムもしくは白金とオレフィン類、ニトリル類もしくはアセチルアセトンとの錯体を有機金属化合物として用いる特許請求の範囲(1)の方法。
- (4) 1価の金とオレフィン類との錯体を有機金

属化合物として用いる特許請求の範囲(1)の方法。

- (5) 有機金属化合物の濃度が有機溶剤リットル当たり0.01~1.0gである特許請求の範囲(1)の方法。
- (6) 有機金属活性化溶液を、基体の浸漬、噴霧、型押しまたは基体に印刷することにより適用する特許請求の範囲(1)の方法。
- (7) ヒドラジン類、ホルムアルデヒド、次亜リン酸塩もしくはボラン類を還元剤として用いる特許請求の範囲(6)の方法。
- (8) 銅、チタン、ガラス、石英、セラミックス、紙、炭素、ポリエチレン、ポリプロピレン、ABS-プラスチック、エポキシ樹脂類、ポリエステル類、ポリアミド類、ポリカーボネート類、ポリアミド、ポリエステル、ポリアルキレン、ポリアタリロニトリル、ポリビニルヘライド、木綿および羊毛、およびそれらの重合体の混合物または混合重合体からつくられた織物シート構造物、糸および繊維類

特開57-43977(2)

を基体として用いる特許請求の範囲(4)の方法。
(9) 有機金属化合物を有機溶剤に溶解する特許請求の範囲(1)の方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は無電流金属析出 (currentless metal deposition) のための金属および非金属の表面の活性化方法に関する。

非電導性もしくは半電導性基体上に金属被覆を無電流的に製造する慣用法は、基体表面を洗浄し、塩化第一錫もしくは他の第一錫塩を含む浴に浸漬し、次いで所望金属の析出を促進する金属塩、例えば硝酸銀、塩化金、塩化パラジウムもしくは塩化白金の浴中に浸漬し、基体上に吸着された第一錫イオンおよび/または無電流金属塩浴に含まれる還元剤によつて溶の金属イオンを還元して触媒的に活性化された表面の中心とし触媒核を得、次に触媒的に活性化された表面を還元剤の存在下に所望金属の溶液で処理して所望金属、例えば、銅、ニッケルもしくはコバルトを析出させることからなる (例えば、

G. Muller 「合成物質のメツキ」 Eugen G. Lüttke Verlag, Saulgau (1966) 。

この方法やこれに類似の方法は普通「イオン性活性化」と呼ばれる。

ドイツ特許公告第 1,197,720 号明細書には、重合体のメツキに際しその表面を活性化する方法が示されている。この方法は、塩化錫(II)を塩酸/塩化パラジウム溶液中に導入することによる増感と活性化工程の結合に基いている。

この方法中に金属パラジウムのコロイド溶液がつくられるが、この溶液は錫酸とオキシ塩化錫(IV)によつて安定化されると考えられる。このため、この方法は一般に「コロイド性活性化」と呼ばれる。次の段階において、適当な濃度の酸、アルカリもしくは塩で活性化し、保護コロイドを除去し、パラジウム粒子はニッケル化学メツキ操作作用の電解液で触媒的に働く。

これらの活性化方法は、その完成のためには数段階の処理工程 (活性化、増感、洗浄、等) を必要とし無電流金属化方法を複雑なものとし

そのため経費がかかるという欠点を有している。さらに、その方法は広く応用がきくものでもなく、むしろ一般には表面を化学的もしくは機械的手段により予備処理した基体に限定される。

驚くべきことに、金属表面および非金属表面を活性化するための新規で温和でかつ簡単な方法が見出されたが、この方法は金属化の難しい表面でさえも前処理なしに効果的に接着性のある金属を設けさせることができる。

したがって、本発明は金属化されるべき表面を有機溶剤に分散された、周期律表第 I 族および第 VII 族第 2 グループの元素の有機金属化合物で浸潤し、該有機溶剤を除去し、金属化されるべき表面に付着している有機金属化合物を還元することを特徴とする無電流金属析出のための金属表面および非金属表面を活性化する方法に関する。

有機金属化合物は、例えば、有機溶剤に溶解、もしくは分散することができ、または有機金属化合物の溶剤中のスラリーを用いてもよい。

次に表面を公知の方法で無電流で金属化することができる。

原理的には、全ての有機金属化合物が含まれ、基体をそれで無電流金属化のために十分に活性化することができる。しかしながら、本方法を商業規模で実施する場合には下記の条件を保つのがすゝめられる。しかし、本発明はこれらによつて限定されるものではない。

- (1) 用いられる有機金属化合物は空気と湿気に対して安定であるべきである。それらは有機溶剤に可溶であるべきであるが、水には若干溶ければよい。さらに、それらは慣用の還元剤で還元されて無電流金属化において触媒的に活性な化合物とならなければならない。
- (2) 有機金属化合物の有機溶剤中の溶液は、空気と湿気に対して安定であるべきである。
- (3) 有機溶剤は容易に除去されるべきである。
- (4) 有機金属の還元中に金属化浴に有害な配位子は遊離されてはならない。
- (5) 選ばれて来る金属による浴の分解を防止す

るため還元された活性な核は水溶液中の基体表面に固着すべきである。

本方法は一般に次のようにして行なう。

週期律表第Ⅰ族および第Ⅶ族第2グループの元素、特にCu, Ag, Au, Co, Ni, Pd およびPtと有機成分としてのオレフィン類、ニトリル類もしくは1,3-ジカルボニル化合物との有機金属化合物、最も特別には2価のバラジウムおよび白金とオレフィン類との化合物、例えば、ブタジエンバラジウムジクロライド、ニトリル類との化合物、例えば、ジアセトニトリルバラジウムジクロライド、ジアセトニトリルプラチニウムジクロライドもしくはジベンゾニトリルバラジウムジクロライド、また2価のバラジウムおよび白金のアセチルアセトネート、および1価の金のオレフィン錯体、例えばジシクロペンタジエン-金(I)クロライドを有機溶剤に溶解する。勿論、上記化合物の混合物もまた用いることができる。有機金属化合物の濃度は、0.01~1.0 g/Lとすべきであるが、ある場合にはそ

れより高くても、低くてもよい。

以下のものは有機溶剤として特に適当である。すなわち、塩化メチレン、クロロホルム、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、アセトン、メチルエチルケトン、ブタノール、エチレングリコール、ジオキサンおよびテトラヒドロフランのような極性のプロトン性溶媒および非プロトン性溶媒である。

上記溶剤の混合物、および他の溶剤、例えばペトルール、リグロイン、トルエン等とのブレンドも勿論用いることができる。

本発明による方法では、金属化されるべき基体の表面をこれらの溶液で浸潤するが、この操作は1秒~1分間続けるのが望ましい。この目的のためには、基体を溶液中に浸漬するか基体表面に活性化溶液を噴霧したりする方法が特に適当である。勿論、本発明の方法によると型押(stamping)法か印刷(printing)法により活性化溶液を適用することができる。

以下のものは本発明の方法における基体として適する。すなわち、銅、チタン、ガラス、石英、セラミックス、炭素、紙、ポリエチレン、ポリプロピレン、ABS-プラスチック、エポキシ樹脂、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、およびポリアミド、ポリエステル、ポリアルキレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルハライド、木綿および羊毛、ならびにこれらの混合物もしくは混合重合体からなる繊維品シート構造物、糸および繊維である。

浸潤後、有機溶剤を除去する。この方法では、低沸点溶剤を例えば真空中で蒸発することにより除去するのが好ましい。高沸点溶剤の場合には、有機金属化合物が不溶性であるような溶剤を用いる抽出法のような他の方法が適当である。

こうして含浸された表面は次に還元により活性化しなければならない。この目的のためには、メッキ技術において慣用の還元剤、例えば、ヒドラジン水和物、ホルムアルデヒド、次亜リン酸塩もしくはボランなどを用いるのが好ましい。

勿論、他の還元剤を用いることもできる。還元は水溶液中で行なうのが好ましい。しかし、アルコール類、エーテル類および炭化水素類のような溶剤もまた用いることができる。勿論、還元剤の懸濁液またはペーストもまた用いることができる。

こうして活性化した表面は、無電流金属化に直接用いてもよい。しかし、還元剤の残留物を洗い落とすことにより表面を清浄化することも必要である。

本発明の方法の最も好ましい具体化は、還元操作を金属化溶中において無電流金属化操作の還元剤で直接行なうことからなる。この具体化は、従来は不可能であつた無電流金属化の単純化を果たした。この極めて簡単な具体化は、基体を有機化合物の溶液に浸漬し、溶剤を蒸発し、そして、このようにして含浸された表面を金属化溶に浸漬する僅か三つの工程からなる(還元および金属化)。

この具体化は、アミン-ボランを含むニッケ

ル浴またはホルマリンを含む銅浴に等に通して
いる。

以下のものは本発明の方法によつて用いるこ
とのできる金属浴として好ましいものである。
すなわち、ニッケル塩、コバルト塩、鉄塩また
はそれらと銅塩、金塩および銀塩との混合物を
含む浴である。この種の金属化浴は無電流金属
化の分野で公知のものである。

例 1

構造的表面を有する ABB プラスチック製品を、
クロロホルム 4 当りブタジエンベラジウムジク
ロライド 0.1 g/l の溶液 ("フレオン 12" は推
進剤) で均一に噴霧する。

次いで室温で乾燥し、塩化ニッケル 50 g/l、
ジメチルアミノボラン 5 g/l およびクエン酸
1.0 g/l を含むアルカリ性のニッケルメッキ浴
に浸漬し、浴はアンモニアで pH 8.1 に調整し
た。約 30 秒後、表面は暗色化し始め、10 分
後、効果的に付着した光沢のあるニッケル層が
析出した。

がたて糸方向で 2.8 オーム、よこ糸方向で 4.7
オームの光沢片が得られた。

例 4

ポリアクリロニトリル布 (例 3 と同じ共重合
体) の $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ を塩化メチレン 1.00 ml
中のアセチルアセトナート-白金 (II) クロライ
ド 0.1 g/l の溶液の中に 2.0 秒間浸漬し、乾燥し、
次いでホウ水素化ナトリウム 0.1 g/l 水溶液中で
1 分間還元した。次に、この試料片を硫酸ニッ
ケル 25 g/l、クエン酸 2 g/l および次亜リン
酸ナトリウム 2.4 g/l を含み、その pH をアン
モニアで 8.8 に調整したアルカリ性のニッケル
メッキ浴において 10 分間金属化した。12
重量% のニッケル被覆を有する光沢片が得られ
た。

例 5

ポリエステル重合体 (100% ポリエチレン
テレフタレート) から得られる繊維糸 (Nm 40)
を用いたあみ糸 "Wovenit" を例 3 にしたが
い、活性化溶液中に室温で 30 分間浸漬する。溶剤

例 2

ポリエステル/木綿布 (平織) の 1.5×1.5
 cm^2 をクロロホルム 1 リットル中のジクロベン
タジエン-金 (I) クロライド 0.5 g/l の溶液中に
30 秒間浸漬し、室温で乾燥し、次いで例 1 に
したが、アルカリ性のニッケルメッキ浴中で
20 分間ニッケルメッキする。ニッケル 12 重
量% の金属被覆を有する光沢片を得る。電気抵
抗はたて糸方向で 1.7 オーム、よこ糸方向で
3.5 オームであつた。

例 3

平織のポリアクリロニトリル布 (アクリロニ
トリル 93.6%、アクリル酸メチル 5.7% およ
びメタリルスルホン酸ナトリウム 0.7% の共重
合体) の $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ を塩化メチレン 1.00 ml
中のジアセトニトリルベラジウムジクロライ
ド 0.01 g/l の溶液の中に 30 秒間浸漬し、室温で乾
燥し、次いで例 1 にしたが、アルカリ性のニッ
ケルメッキ浴中で 10 分間ニッケルメッキした。
ニッケル 10 重量% の金属被覆を有し電気抵抗

は室温で蒸発させ、次いで織成布をホウ水素化
ナトリウム 0.5 g/l を含む溶液に 1 分間浸漬し
た。次に該布を水で洗い、ニッケル (II) 塩化物
0.2 モル/l、クエン酸 0.15 モル/l および
次亜リン酸ナトリウム 0.2 モル/l を含み、アン
モニアを用い 2.5 で pH を 9.0 に調整した
水溶液中に導入した。約 15 秒後、織成布シー
ト構造物は暗色化を始める。30 秒後、該布は
ニッケル金属の薄い層で既に覆われ、暗色化す
る。

約 10 分後、ニッケル層は 0.2 μm の厚さとな
る。該布を浴から取り出し、水で洗い、乾燥
した。重量の増加は織成布の全重量に基いて
2.5% であつた。該布からカットされた $1.0 \times$
 1.0 cm^2 の表面抵抗は、ウエールの方向で 3.6 オ
ーム、それを横切る方向で 4.2 オームであつた。

例 6

ポリアクリロニトリルのマルチ糸 (100%
ポリアクリロニトリル) からつくられた布を、
例 1 にしたがって活性化溶液に 1 分間浸漬した。

次いで試料を40℃で乾燥し、ソーダ液を用いてpHを12~15に調整され、硫酸銅1.0 g/L、ロブシエル塩(Reignette salt) 1.5 g/Lおよび3.5%ホルムアルデヒド溶液2.0 ml/Lを含むアルカリ性の銅浴に導入した。

約45秒後、該布の表面は暗色化し始め、約2分後、金属性の銅の輝きが出てくる。約20分後、試料を金属化浴から取り出し、十分に洗い、空気乾燥する。銅の層厚さは約0.2 μmであつた。

10×10 cm²の試料のたて糸の方向で測つた表面抵抗は0.6オームであつた。

例7

繊維質の炭素布10×10 cm²を、塩化メチレン1リットル当りブタジエンパラジウムジクロライド0.05%を含む溶液中に30秒間浸漬し、室温で乾燥し、次いで例1にしたがい、アルカリ性のニッケルメツキ浴において20分間ニッケルメツキした。14%重量%の金属被覆を有し、その抵抗が0.3オームである光沢のある材

料0.1%を含む溶液に16.9 m/hの速度でペダイング装置を用いて引っぱつて通し、張力なしで40℃において乾燥した。次いで、該ウエブ材料を硫酸ニッケル2.7 g/L、ジメチルアミノボラン3 g/Lおよびクエン酸1.4 g/Lを含む金属化浴を2.5 m/hの速度で通して引いた。浴中の滞留時間は10分である。金属化操作中、pH、ニッケル濃度および還元剤の濃度は連続的な補給によつて維持した。次に該ウエブは洗浄し、乾燥した。均一にニッケルメツキされたウエブが得られるがそのニッケル被覆は3.05 g/m²であつた。

例11

湿押しパッド(stamping pad)を、エチレングリコール20%中のジベンゾニトリルパラジウムジクロライドの1%の溶液で浸潤した。スタンプを用いてポリエチレンフィルム上にレターを湿押しした。該フィルムを水浴に30秒間浸漬し、次いで例1にしたがい金属化浴においてニッケルメツキした。5分後、レターが光沢

料片が得られた。

例8

30×30 cmのガラス板を、例1による活性化溶液で均一に噴霧し、乾燥し、次いで例1にしたがい、アルカリ性のニッケルメツキ浴中に7分間浸漬した。80秒後、その表面は暗色化し、5分後、光沢層がみられた。ガラス板は、金属化後洗浄、乾燥し、金属の反射層で被覆した。

例9

30×30 cmのポリエチレンフィルムを塩化メチレンを用いて脱脂し、次いで例1による活性化溶液を一方の面に噴霧した。乾燥後、該フィルムを例1にしたがいニッケルメツキ浴中で20分間金属化する。一方の面をニッケルメツキしたフィルムが得られたが、そのニッケル含量は1.08 g/m²であつた。

例10

1.0 m×1.5 cmウエブを、塩化メチレン1リットル当り、ブタジエンパラジウムジクロライ

ドとして明瞭にみえた。

例12

30×26 cmの銅板を1,1,1-トリクロロエタンによつて脱脂し、次いで例1による活性化溶液をその一方の面に噴霧し、乾燥した。次に、該板を例1による金属化浴に20分間浸漬した。約2 μmのニッケル層で均一に被覆された銅板を得る。

例13

14 cm×14 cmのポリエチレン製品のその一方の面に塩化メチレン1リットル当りブタジエンパラジウムジクロライド0.1%の溶液を噴霧し(“フレオン12”は推進剤である)、室温で乾燥し、次に例1にしたがい、アルカリ性のニッケル浴で15分間ニッケルメツキした。光沢があり効果的に接着したニッケル層が該ポリエチレン製品の上に得られるが、その電気抵抗は7 cmオームであつた。

例14

8×11 cmのポリプロピレンネットに塩化メ

BEST AVAILABLE COPY

特開57-43977(6)

アレン1リットル当りブタジエンペラジウムジ
クロライド0.1gの溶液を均一に噴霧し(「フ
レオン¹²」は推進剤である)、室温で乾燥し、次
いで例1にしたがい、アルカリ性のニッケル浴
中で15分間ニッケルメッキした。光沢のある、
効果的にニッケルメッキされたポリプロピレン
ネットが得られるが、電気抵抗は3オームであ
った。

例15

4×4cmのポリアミド板に例1による活性化
溶液を噴霧し、乾燥し、次いで例1にしたがい、
アルカリ性のニッケルメッキ浴中に10分間浸
漬した。その一方の面にニッケルメッキされた
ポリアミド板が得られるが、そのニッケル^ニ含量は
4.2g/m²、抵抗は5オームであつた。

例16

15×15cmのポリカーボネート板に、例1
の活性化溶液を噴霧し、乾燥し、次いで例1に
したがひ、アルカリ性のニッケルメッキ浴中に
15分間浸漬した。反射性の金属層を有するポ

リカーボネートが洗浄と乾燥後に得られるが、
その抵抗は4オームであつた。

代理人 内 田 明